

Simulation und praktische Anwendung des geregelten Carbonitrierens von niedriglegierten Stählen

Marian Georg Skalecki



Simulation und praktische Anwendung des geregelten Carbonitrierens von niedriglegierten Stählen

Vom Fachbereich Produktionstechnik der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

genehmigte
Dissertation

von
Marian Georg Skalecki, M.Sc.

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Zoch

Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen

Universität Bremen

Ruhr-Universität Bochum

Tag der mündlichen Prüfung

28.02.2019

Berichte aus der Werkstofftechnik

Marian Georg Skalecki

**Simulation und praktische Anwendung des geregelten
Carbonitrierens von niedriglegierten Stählen**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2019

Titelbild: © krasyyuk, stock.adobe.com (75911589)

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6614-2

ISSN 0945-1056

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Ronja

Vorwort

Liebe Leser, die vorliegende Arbeit entstand am Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT Bremen (vormals Stiftung Institut für Werkstofftechnik) im Zeitraum zwischen März 2015 und September 2018. Die Untersuchungen in dieser Arbeit konnte ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Wärmebehandlung im Rahmen der durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Forschungsprojekte IGF 18668 und IGF 19876 durchführen.

Mein ganz besonderer Dank für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Forschungsarbeiten am Leibniz-Institut und die Betreuung während der Promotion gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Zoch. Er war mir ein steter Förderer, sowohl im Studium als auch in der Wissenschaft. Von Beginn des Grundlagenstudiums der Werkstofftechnik bis nun zum Abschluss meiner akademischen Ausbildung begleitete er meine Laufbahn mit großem Interesse, wofür ich sehr dankbar bin. Daher danke ich ihm auch besonders für die Übernahme des Hauptreferats der vorliegenden Dissertation.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen, denn auch unsere Wege kreuzten sich bereits während des Studiums und nun erneut, da er dankenswerterweise die Übernahme des Korreferats der vorliegenden Dissertation mit großem Engagement übernommen hat.

Nicht nur dem Referat, sondern auch dem Prüfungsausschuss gebührt ein großer Dank. Hier möchte ich zunächst Herrn Prof. Dr.-Ing. Lucio Colombi Ciacchi für die Übernahme des Prüfungsvorsitz danken. Herrn Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp danke ich nicht nur aufgrund des Mitwirkens im Prüfungsausschuss, sondern vor allem für die kontinuierliche Betreuung während der Projektarbeiten am Leibniz-Institut und die

wertvollen Anmerkungen zur Dissertation. Frau Heike Sonnenberg und Frau Christine Chemnitzer danke ich genau so herzlich für die Mitarbeit im Prüfungsausschuss.

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten praktischen Ergebnisse beruhen zu einem großen Teil auf der Mitarbeit meiner Kollegen, die mich in jeder erdenklichen Weise unterstützt haben. Besonders hervorzuheben sind die Herren Ingo Bunjes, Christian Fried und Andreas Grohnert. Durch sie ist garantiert, dass die Wärmebehandlungsanlagen in der Härtereierstets einsatzbereit sind. Für ihren Anteil an den spektroskopischen, metallographischen und mikroskopischen Untersuchungen sowie an Tätigkeiten in der Werkstatt danke ich allen voran Frau Ellen Matthei-Schulz, darüber hinaus Frau Ulrike Dette, Frau Petra Meier, Herrn Fin Walter und Herrn Rainer Willenbrock. Durch ihre wertvollen Anmerkungen zur Dissertationsschrift gebührt auch Herrn Peter Saddei, Frau Ulla Hohnloser und Frau Belinda Schicks ein Dank.

Selbstverständlich sind die namentlich genannten Kollegen nicht die einzigen, bei denen ich mich schließlich bedanken möchte, sondern auch bei den übrigen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des IWT, mit denen gemeinsame Forschung und Austausch stattgefunden haben.

Abseits des Leibniz-Instituts habe ich vor allem Herrn Karl-Michael Winter für die Unterstützung und den stets spannenden Wissensaustausch und Herrn Sebastian Bischoff für die Projektarbeiten der Vergangenheit zu danken. Darüber hinaus möchte ich die Teilnehmer der Fachausschüsse „Sensorik in der Wärmebehandlung“ und „Einsatzhärten“ sowie der projektbegleitenden Arbeitskreise nicht unerwähnt lassen, die durch ihre Mitarbeit und ihr Interesse an den Projekten die Forschung unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht schließlich an meinen Eltern und meine Familie, für die fortwährende Unterstützung in allem was ich tue und dass sie immer für mich da sind. Mein größter Dank aber gilt meiner Ehefrau Lisa Husemann. Dass sie mich stets auf meinem Weg unterstützt, wie auch sie sich stets meiner Unterstützung sicher sein kann, war und ist von größtem Wert. Wir blicken stets gemeinsam in dieselbe Richtung. Gewidmet ist diese Arbeit unserer Tochter Ronja, die am 26. September 2018, zwei Tage nach Einreichen der schriftlichen Fassung der Dissertation, das Licht der Welt erblickte. Möge dies für sie die beste aller möglichen Welten sein (nach Gottfried Wilhelm Leibniz).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen des Carbonitrierens	3
2.1	Stand der Technik.....	3
2.1.1	Verbesserung der Bauteileigenschaften	3
2.1.2	Carbonitrieren in der heutigen Praxis.....	8
2.2	Thermodynamische Systeme.....	11
2.2.1	Entropie	11
2.2.2	Freie Enthalpie.....	11
2.2.3	Chemisches Potential	13
2.2.4	Aktivität	14
2.3	Reaktionen in der Gasphase	16
2.3.1	Boudouard-Gleichgewicht	18
2.3.2	Heterogenes Wassergas-Gleichgewicht	18
2.3.3	Bildung von Sauerstoff	19
2.3.4	Methanreaktion	19
2.3.5	Ammoniakreaktion	20
2.3.6	Weitere Reaktionen	21
2.3.7	Querreaktionen.....	21
2.4	Prozessregelung der Atmosphäre	23
2.4.1	Kohlenstoffpegel.....	23
2.4.2	Stickstoffpegel	24

2.5	Stoffübergang von der Gasphase in die Festphase	28
2.5.1	Kohlenstoffübergang.....	28
2.5.2	Stickstoffübergang.....	29
2.6	Reaktionen in der Festphase.....	30
2.6.1	Feste Lösung im Austenit.....	30
2.6.2	Legierungseinfluss auf die Aktivität.....	33
2.6.3	Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff	39
2.6.4	Ausscheidungsbildung im Austenit.....	42
2.6.5	Porenbildung in der Randschicht	46
2.7	Simulation der Carbonitrierwärmebehandlung.....	48
3	Problemstellung und Zielsetzung	51
4	Methoden und experimentelle Versuchsdurchführung.....	55
4.1	Carbonitrieren von niedriglegierten Stählen.....	55
4.1.1	Werkstoffauswahl	55
4.1.2	Wärmebehandlungsanlage	59
4.1.3	Modell der Kohlenstoffpegelregelung	60
4.1.4	Modell der Restammoniakregelung.....	61
4.1.5	Versuchsdurchführung.....	61
4.2	Analytik und Metallographie.....	64
4.2.1	Wärmebehandlungsprotokolle.....	64
4.2.2	Optische Emissionsspektroskopie.....	67
4.2.3	Metallographische Untersuchungen	71
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	81
4.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung	83
5	Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen	87
5.1	Betrachtung der Legierungseinflüsse.....	88
5.1.1	Legierungsfaktoren bei vollständiger Lösung im Austenit.....	88
5.1.2	Legierungsfaktoren im Ausgangszustand	89

5.2	Betrachtung der Ausscheidungsbildung	90
5.2.1	Eisen-Chrom-Carbide	91
5.2.2	Chromnitride	93
5.2.3	Zusammenhang zwischen Eisen-Chrom-Carbiden und Chromnitriden	97
5.2.4	Siliziumnitride	102
5.2.5	Ausscheidungen im Ausgangszustand	105
6	Programmierung der Simulation des Carbonitrierens.....	109
7	Diskussion der Ergebnisse.....	115
7.1	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im Gleichgewicht	115
7.1.1	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in unlegiertem Eisen.....	115
7.1.2	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in legiertem Stahl	116
7.1.3	Abschätzung von gelösten und ausgeschiedenen Gehalten	118
7.1.4	Einfluss von Störgrößen auf die Gleichgewichtsgehalte	123
7.2	Vergleich von Simulation und spektroskopisch gemessenen Profilen	125
7.2.1	Simulation des Carbonitrierens von Wälzlagerstählen	125
7.2.2	Simulation des Carbonitrierens von Einsatzstählen	130
7.2.3	Simulation des Carbonitrierens von Warmarbeitsstählen.....	134
7.2.4	Variation der Diffusionskoeffizienten	135
7.2.5	Variation der Bildungsgeschwindigkeit von Ausscheidungen	136
7.2.6	Variation des Ausgangszustands.....	138
7.2.7	Abschätzung der Simulationsunsicherheit.....	139
7.2.8	Phasenumwandlung ferritischer Randschichten	140
7.2.9	Porenbildung unter hoher Stickstoffaktivität.....	141
7.3	Installation einer Prozessregelung für das Carbonitrieren	143
7.3.1	Referenzbehandlung Wälzlagerstahl	144
7.3.2	Referenzbehandlung Einsatzstahl	147
8	Zusammenfassung.....	149
9	Ausblick	153
	Literaturverzeichnis.....	157
	Nomenklatur.....	V